

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004443

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-074254
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 4 2 5 4
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

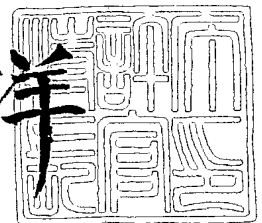
J P 2 0 0 4 - 0 7 4 2 5 4

出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 2037160022
【提出日】 平成16年 3月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 武澤 秀治
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

リチウム塩と非水溶媒とを備え、
 ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシケタール類およびケトンパーオキサイド類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の有機過酸化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 2】

正極と、負極と、請求項 1 に記載の非水電解液とを備えたリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記有機過酸化物の含有量は、電解液の総重量に対して 0. 1 ～ 1 0 重量%である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 4】

前記有機過酸化物の含有量は、電解液の総重量に対して 0. 1 ～ 1 0 重量%である請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記負極は、シリコン、スズ、シリコン含有合金およびスズ含有合金からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 2 または 4 に記載のリチウム二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、信頼性が高く、サイクル特性に優れたリチウム二次電池用非水電解液およびリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、A V 機器、ノート型パソコン、或いは携帯型通信機器などの駆動用電源として、ニッケルカドミウム蓄電池やニッケル水素蓄電池が主に用いられていたが、近年では、電子機器のポータブル化やコードレス化が進展して定着するに従って、駆動用電源となる二次電池の高エネルギー密度化や小型軽量化の要望が、ますます強くなっている。このような要望に応える電池として、小型・軽量でありながら急速充電が可能で、高エネルギー密度を有するという極めて顕著な特徴を有するリチウム二次電池が開発され主流になっている。

【0003】

このリチウム二次電池の正極、負極に用いられる活物質材料として数多くの材料が研究され、提案されている。上記の負極活物質材料のなかでは、特に炭素材料が可逆性に優れ、信頼性も高いことから実用化されている。また、炭素材料よりも高容量が期待できるシリコンやスズなどの金属あるいはそれらの合金材料が研究されている。

【0004】

リチウム二次電池に用いられる上記のような負極は、特に充電反応時に卑な電位になり還元性雰囲気曝されるため、負極表面が電解液成分との反応により被膜に覆われる。被膜は負極活物質を電解液から保護する一方で、リチウムの吸蔵・放出反応時にはその被膜内をリチウムイオンが通過し、反応が進行するといわれている。従って、被膜が電池特性に大きく関与していると考えられている。

【0005】

例えば、被膜のリチウムイオン伝導性が低いと電池の内部抵抗増加の原因となり、充放電サイクル時の容量低下を引き起こす。そのため、リチウムの吸蔵・放出反応などの電池の主反応に関与しない成分（特に、 H_2O や酸などの不純物）はできるだけ少ないほうが良いと言われている。そのひとつに、非水電解液中の有機過酸化物は負極表面で絶縁性の被膜を形成し、電池特性を低下させるため、1000 ppm 以下が好ましいことが開示されている（例えば特許文献1）。

【0006】

また、充放電時に負極活物質はリチウムの吸蔵・放出に伴って体積変化を繰り返すため、被膜が物理的、あるいは化学的に不安定であると、継続的に負極と電解液が反応し被膜を形成する。通常、被膜成分としてリチウムが不可逆に取り込まれるため、充放電効率が低下し、サイクル特性が悪化する。

【特許文献1】特開平10-003920号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の電解液を用い、その中に含まれる不純物を削減しても、十分なサイクル特性が得られていなかった。その原因の詳細は明らかではないが、電解液主溶媒や電解質塩などの分解反応によって一旦、負極表面に被膜が形成されるものの、その安定性が不十分なため、充放電サイクル時に電解液成分の継続的な分解反応が起こり、負極表面に被膜が堆積することで前述のような内部抵抗の増加や、充放電効率の低下によってサイクル特性が低下していると推測している。

【0008】

本発明は、このような課題を解決するもので、信頼性が高く、サイクル特性に優れたリ

チウム二次電池用非水電解液およびリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、リチウム塩と非水溶媒とを備え、有機過酸化物を含有する。また正極、負極、および非水電解液を備えたリチウム二次電池において、非水電解液は有機過酸化物を含有する。本構成によって、充放電サイクルに伴う容量の低下を抑制できるリチウム二次電池用非水電解液およびリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の非水電解液ならびにリチウム二次電池によれば、非水電解液中に有機過酸化物を含有させることにより、従来の電解液成分の分解による被膜形成よりも早い段階で有機過酸化物と負極とが反応し、負極表面に被膜を形成させる。その被膜は緻密で強固な性質をもつため、負極を電解液に起因する被膜形成から保護する機能を十分に果たし、以降の電解液に起因する継続的な被膜形成を防止できる。その結果、内部抵抗の増加や充放電効率の低下を抑え、サイクル特性を向上できる。さらには、有機過酸化物に起因する負極表面の被膜は、安定性に優れ、負極と電解液との反応を抑制することから、サイクル特性のみならず、長期保存特性や高温保存特性の向上にも効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0012】

(実施の形態1)

非水電解液に含有する有機過酸化物としては、ハイドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシド類が挙げられる。それらを少なくとも1種以上含有することが好ましい。

【0013】

ハイドロパーオキシド類としては、例えばメチルハイドロパーオキシド、エチルハイドロパーオキシド、イソプロピルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンパーオキシドなどの飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基を含むものや、過蟻酸、過酢酸、*m*-クロロ過安息香酸などの過酸類が挙げられる。ジアルキルパーオキシド類としては、ジエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、1, 3-ビス-*t*-ブチルパーオキシイソプロピルベンゼン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシドなどが挙げられる。パーオキシエステル類としては、 α -クミルパーオキシネオデカネートなどがあげられ、ジアシルパーオキシド類としては、ジイソブチリルパーオキシド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。また、パーオキシケタール類としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサンなどが挙げられ、ケトンパーオキシド類としては、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドなどが挙げられる。

【0014】

有機過酸化物の含有量としては、電解液の総重量に対し0.1~10重量%であることが好ましい。0.1重量%以下になると負極の保護する効果が十分に得られず、一方10重量%を越えると電解液のリチウムイオン導電率が低下し、レート特性が悪化するためである。

【0015】

従来技術では非水電解液中の不純物としての有機過酸化物の含有量を制限しているが、それは有機過酸化物の反応性、被膜形成を積極的に利用しようというものではない。非水

電解液中に有機過酸化物を含有させることにより、従来の電解液成分の分解による被膜形成よりも早い段階で有機過酸化物と負極とが反応し、負極表面に被膜を形成させる。その被膜は緻密で強固な性質をもつため、負極を電解液に起因する被膜形成から保護する機能を十分に果たし、以降の解液に起因する継続的な被膜形成を防止できる。

【0016】

本発明に用いられる非水電解液は主に非水溶媒とリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの飽和炭化水素基を有する環状カーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどの飽和炭化水素基を有する環状カーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、フラノンなどの環状カルボン酸エステル、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、1、2-メトキシエタン、1、2-エトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルスルホキシド、1，3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸エステル誘導体、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、エチルエーテル、1，3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの中の1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0017】

なお、非水電解液に用いられる非水溶媒は上記に限定されるものではなく本発明の効果を損なわなければ、非水溶媒として炭化水素基の一部をフッ素などのハロゲン元素で置換した環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、鎖状カーボネートなどを使用することもできる。

【0018】

本発明の非水電解液に含まれるリチウム塩としては、特には限定されない。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 が挙げられる。また、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ などのリチウムパーフルオロアルキルスルホン酸イミド、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などのリチウムパーフルオロアルキルスルホン酸メチドも使用することができる。必要に応じてこれらを混合して用いることもできる。

【0019】

本発明における負極活物質材料としては、シリコン(Si)やスズ(Sn)、アルミニウム(Al)などの金属材料あるいはそれらの金属を含む合金、金属間化合物、リチウム(Li)金属など、黒鉛などの炭素材料よりも理論的に高容量である材料が好ましい。そのなかでも、Si、Snの金属、Si含有合金およびSn含有合金からなる群から選ばれる少なくとも1つが高容量であるために特に好ましい。

【0020】

また、本発明に用いられる正極活物質材料には、一般式 Li_xCoO_2 で表される化合物 ($0.4 \leq x \leq 1.0$)、一般式 Li_xNiO_2 で表される化合物 ($0.2 \leq x \leq 1.0$)、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される化合物 ($0 < x \leq 1.0$) をはじめとする一般にリチウム二次電池の正極材料として用いられるリチウム含有化合物、または、非含有の化合物を用いることができる。また、サイクル特性を向上させる目的で前記化合物中の遷移金属元素が他元素に一部置換されていても良い。

【0021】

電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0022】

また、本発明のリチウムイオン二次電池は、特にこれらに限定されるわけではない。

【実施例】

【0023】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0024】

《実施例1》

シリコンを負極活物質として用いた場合について説明する。

【0025】

(負極の作製)

シリコンをRFスパッタリング法により集電体上に作製した。集電体として $20\mu\text{m}$ のCu箔を用い、その上に $7\mu\text{m}$ のシリコン層を形成させた。この時、RFマグネトロンスパッタ装置の真空チャンバー内に設けられた回転式ドラム上に集電体を固定し、真空チャンバーは、その内部を $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下になるまで真空引きした。次にアルゴンガスを導入口から 50scm の流量で導入しながらスパッタリングを開始した。RF電力は 350W とした。

【0026】

(正極の作製)

LiCoO₂粉末を90重量%と導電剤としてのアセチレンブラックを2重量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末3重量%を混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加え正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストを集電体としての $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にドクターブレード法で塗布し、十分に乾燥させて正極とした。

【0027】

(電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1で混合した溶媒にLiPF₆を1Mの濃度で溶解し、そこに、表1に示す市販の有機過酸化物を電解液の総重量に対して0.5重量%添加し、電解液とした。

【0028】

(円筒形電池の作製)

図1は本発明に用いた円筒形電池の縦断面図である。

【0029】

まず、超音波溶接で正極にアルミニウムからなる正極リード4を取り付けた。同様に負極に銅の負極リード5を取り付けた。そして、正極1、負極2、および両極板より幅が広く、帯状の多孔性ポリエチレン製セパレータ3を積層した。このとき両極板の間にセパレータを介在させた。次いで、積層物を円筒状に巻回して電極群とした。電極群は、その上下にそれぞれポリプロピレン製の絶縁板6、7を配して電槽8に挿入した。そして、電槽8の上部に段部を形成した後、任意の電解液をそれぞれ注入し、正極端子10を有する封口板9で密閉して円筒形電池を作製した。

【0030】

上記の方法で作製した負極、正極、電解液を使用し、円筒形電池A1~A7を作製した。下記に示す方法でサイクル特性を評価した。

【0031】

《比較例》

有機過酸化物を含まない電解液を用いた円筒形電池を比較例とした。

【0032】

(充放電サイクル試験の評価方法)

円筒形電池の充放電サイクル試験を 25°C で以下のように行った。まず、充電電流 0.2C (1C は1時間率電流値)で 4.15V まで充電し、放電を 0.2C の電流で電池電圧が 2.5V になるまで行った。充電あるいは放電終了後に30分間休止時間を設けた。

【0033】

この充放電サイクルを繰り返し、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を求め、その値に100をかけて容量維持率(%)とした。容量維持率が100に近いほどサイクル寿命が良好であることを示す。

【0034】

表1に添加した有機過酸化物とサイクル特性を示す。

【0035】

【表1】

実施例	有機過酸化物	100サイクルでの 容量維持率(%)
A1	クメンパーオキサイド	91
A2	m-クロロ過安息香酸	94
A3	ジエチルパーオキサイド	88
A4	α -クミルパーオキシネオデカネート	86
A5	過酸化ベンゾイル	89
A6	1,1-ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシシクロヘキサン	79
A7	アセチルアセトンパーオキサイド	84
比較例	なし	40

【0036】

表1の結果から、有機過酸化物を電解液に含有することでサイクル特性を向上させることができた。本実施例以外のハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類の有機過酸化物を含有させても同様の効果が得られる。

【0037】

また、本実施例では、シリコンを負極活物質に用いた場合を示したが、シリコン以外のリチウムを吸蔵・放出できる金属単体あるいは合金、リチウム金属を負極活物質に用いた場合も同様の効果を得ることができる。

【0038】

《実施例2》

有機過酸化物の含有量を変化させた場合について説明する。

【0039】

(電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1で混合した溶媒にLiPF₆を1Mの濃度で溶解した。そこに、市販のm-クロロ過安息香酸を電解液の総重量に対してそれぞれ0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10、20重量%添加し、7種類の電解液を作製した。

【0040】

実施例1と同様の方法で電池B1~B7を作製し、サイクル特性を評価した。

【0041】

表2にm-クロロ過安息香酸の添加量とサイクル特性を示す。

【0042】

【表 2】

実施例	添加量（電解液の総重量に対する重量%）	100サイクルでの容量維持率（%）
B 1	0.05	67
B 2	0.1	89
B 3	0.5	94
B 4	1.0	92
B 5	5.0	92
B 6	10	90
B 7	20	55

【0043】

表2の結果から、有機過酸化物の添加量を0.1～10%にすることでサイクル特性を向上することができる。なお、m-クロロ過安息香酸以外の有機過酸化物でも同様の傾向が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明にかかる非水電解液およびリチウム二次電池は優れたサイクル性能を有し、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】本発明の実施例における評価用の円筒形電池の縦断面図

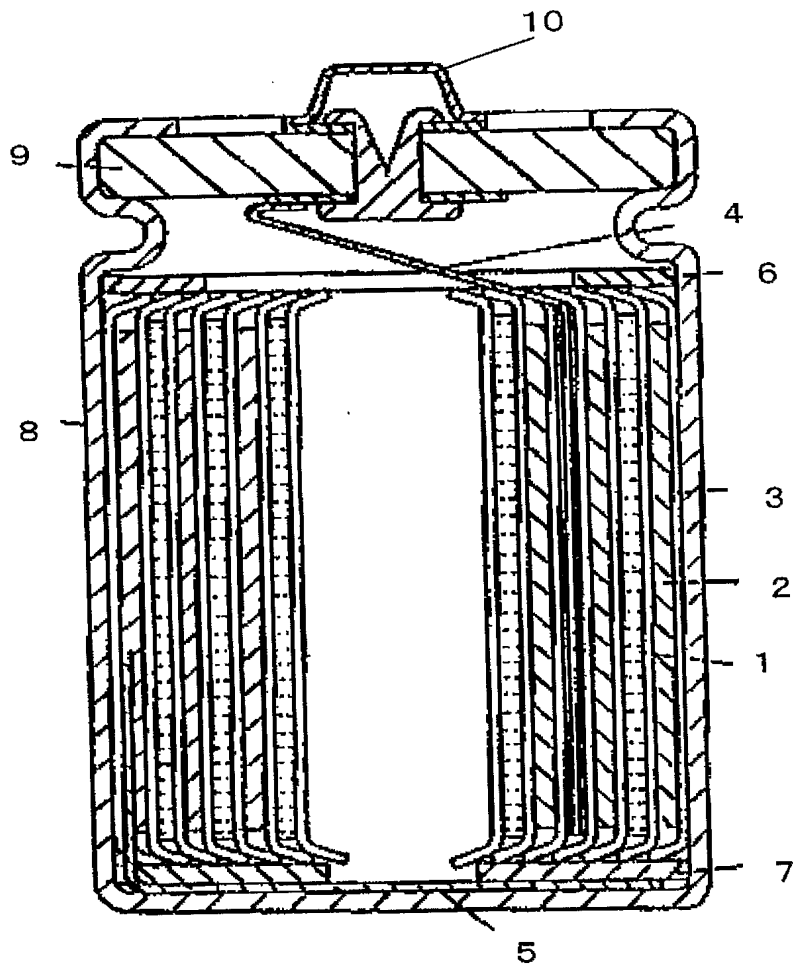
【符号の説明】

【0046】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極リード
- 5 負極リード
- 6, 7 絶縁板
- 8 電槽
- 9 封口板
- 10 正極端子

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水電解液の分解反応による継続的な被膜形成でリチウム二次電池のサイクル特性が低下していた。

【解決手段】 リチウム塩と非水溶媒とを備えた非水電解液に有機過酸化物を含有させる。この非水電解液を用いることでリチウム二次電池のサイクル特性を向上することができる。

。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 7 4 2 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社